

Helsinki 17.8.2000

CT/FI 00 / 00542

FI 00 / 542

ETU

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

REC'D 12 SEP 2000

WIPO

PCT



Hakija
Applicant

Vaisala Oyj
Helsinki

Patenttihakemus nro
Patent application no

991391

Tekemispäivä
Filing date

17.06.1999

Kansainvälinen luokka
International class

G01N

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä ja laitteisto nesteen vesipitoisuuden mittausta varten"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Eija Solja

Eija Solja
Apulaistarkastaja

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A
P.O.Box 1160
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5328
Telefax: + 358 9 6939 5328

Menetelmä ja laitteisto nesteen vesipitoisuuden mittausta varten

Keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen menetelmä nesteen vesipitoisuuden mittausta varten.

5

Keksinnön kohteena on myös laitteisto nesteen vesipitoisuuden mittausta varten.

US-patentissa 5331287 kuvataan sensori, jossa interdigitoidut elektrodit (sormielektrodit) on päällystetty johdepolymeerillä. Öljyssä oleva vesi hydraa polymeerin ja muuttaa sen johtavuutta. Havaitsee myös mahdolliset hapot protonoinnin kautta.

10

US-patentissa 5642098 kuvataan rengasoskillaattorikytkentä, jossa useamman, samaa parametria mittaavan mittapään avulla mitataan öljyn sähköisiä ominaisuuksia.

15 US-patentissa 5644239 mitataan nesteen (öljyn) sähkönjohtavuus kahdessa korotetussa lämpötilassa. Lisäksi mitataan mahdollisesti optisesti öljyn "opacity" (sameus). Näiden parametrien avulla lasketaan öljyn "laatuluku".

20 US-patentissa 5656767 kuvataan sensorijärjestelmä, jossa mitataan öljyn sähköisen suureen (esim. kapasitanssin) muutosta ajan funktiona. Referenssisuurena voidaan käyttää puhdasta (kuiva) samaa öljyä. Monia variaatiota samasta teemasta jossa esim. lämmitetään näytettä yms.

25 Tunnetussa tekniikassa on useita puutteellisuksia. Yleisiä koko alueen 0-100 % absoluuttilavuusvesipitoisuuden mittausmenetelmiä ovat dielektrisyysvakion mittaus ja IR-absorption mittaus. Yhteistä molemmille menetelmille on se, että niissä tarvitaan mittarin nollaus, ts. täytyy säätää mittaus näyttämään 0-pitoisuutta kun anturissa on täysin kuivaa (vedetöntä) nestettä. Tämä voidaan hoitaa joko kertaluontoisena säätönä tai pitämällä sensorissa täysin kuivaa vertailuöljyä.

30

Lisävaikutena on että tämä 0-säätö tyypillisesti on lämpötilasta riippuva.

0-arvo voi myös muuttua muun kun veden vaikutuksesta nesteen vanhetessa.

Absoluuttimenetelmät ovat vahvoilla kun vesipitoisuudet ovat isoja (%-luokassa).

- 5 Pienillä pitoisuuksilla ongelmana on yleensä mittausherkeyyys ja offset-epämääräisyydet (nollaus-virhe).

- 10 Suhteellisella (aw-) menetelmällä saadaan tieto vesipitoisuudesta verrattuna saturaatiotilaan. Muunnos absoluuttiseen volyymiprosenttiin on kuitenkin tuntematon ellei k.o. nesteen muunnoskerrointa ole määritetty. Aw-menetelmä on toimiva matalissa vesipitoisuuksissa (ei saturoitunut tila, ei emulsiotila), joissa saavutetaan riittävä mittausherkeyyys. Myöskään nollausvirhettä ei ole.

- 15 Tämän keksinnön tarkoituksena on poistaa edellä kuvatun tekniikan puutteellisuudet ja aikaansaada aivan uudentyyppinen menetelmä ja laitteisto nesteen vesipitoisuuden mittausta varten.

- 20 Keksintö perustuu siihen, että mitataan öljyn/nesteen vesipitoisuutta samanaikaisesti kahdella eri menetelmällä.

Yksi keksinnön edullinen suoritusmuoto perustuu siihen, että mittausmenetelminä käytetään absoluuttimenetelmää ja suhteellista mittausmenetelmää.

- 25 Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaiselle laitteistolle on puolestaan tunnusomasta se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 8 tunnusmerkkiosassa.

- 30 Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja.

Yhdistämällä absoluuttimenetelmään suhteellinen menetelmä (aw-mittaus) voidaan poistaa

absoluuttimenetelmän nollauksen tarve.

Käyttämällä nopeasti toistettuja mittauksia eri lämpötiloissa, voidaan myös lämpötilan muutoksista aiheutuvat virheet eliminoida.

5

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan oheisten kuvioden mukaisten suorituseseimerkkien avulla.

Kuvio 1 esittää yläkuvantona yhtä keksinnön mukaista elektrodirakennetta.

10

Kuvio 2 esittää leikkausta A-A kuvion 1 mukaisesta anturirakenteesta.

Kuvion 1 ja 2 mukaisesti keksinnön mukainen ratkaisu on toteutettavissa rakenteella, jossa substraatin 4 pinnalle on muodostettu kolme elektrodia. Itse substraatin 4 pinnalla on alaelektrodipari 3, joka on muodostettu elektrodeista 5 ja 6. Tässä tapauksessa elektrodit ovat ns. sormielektrodit eli interdigitoituneet elektrodit, jossa mahdollisimman suuri elektrodien välinen pinta on muodostettu elektrodirakenteella, joka vastaa toistensa lomissa olevia sormia. Elektrodien 5 ja 6 toisiaan lähinnä olevien reunojen pituus vastaa tasokondensaattorirakenteen elektrodipinnan pinta-alaa. Elektrodien 5 ja 6 leveys samoin kuin niiden välinen matka (gap) on tyypillisesti 5-500 mikrometriä. Sormirakenteen lisäksi elektrodissa 6 on tasomainen alue 7. Elektrodit 5 ja 6 käsittävät myös kontaktialueet C1 ja C2 elektrodien kytkemiseksi edelleen mittalaitteisiin. Alaelektrodiparin 3 päälle on muodostettu polymeerikalvo 2, jonka paksuus on tyypillisesti 0,5-5 mikrometriä. Polymeerikalvo 2 voi ulottua myös sormielektrodirakenteen 5 ja 6 päälle, jolloin se toimii passivointina ja vähentää nesteen johtavien partikkelien vaikutusta mittaukseen. Polymeerikalvon 2 päällä on vettä läpäisevä yläelektrodi 1, jonka kontaktipisteenä toimii kontakti C3. Yläelektrodi 1 on sijoitettu elektrodin 6 suorakaidemaisen yhtenäisen alueen 7 päälle tasokondensaattorirakenteen muodostamiseksi.

Kuvioiden 1 ja 2 rakennetta käytetään seuraavasti. Nesteen dielektrisyysvakio mitataan käyttäen elektrodien 5 ja 6 kontakteja C1 ja C2. Suhteellinen mittaus puolestaan toteutetaan elektrodien 6 ja 1 välillä, siis kontakteista C1 ja C3.

Neste, jonka vesipitoisuutta mitataan on edullisesti öljyä, mutta myös muiden nesteiden kuten hydraulikkanesteen, bensiinin tai jäähdytysnesteen vesipitoisuutta voidaan mitata keksinnön mukaisesti.

- 5 Keksinnön mukaisesti vedenaktiviteettimittaus voidaan toteuttaa seuraavasti. Vedenaktiviteettimittaus on vain yksi esimerkki keksinnön mukaisesta suhteellisen pitoisuuden mittauksesta.

- 10 Anturi voi olla esim. kuvioden 1 ja 2 mukaisesti kahden elektrodin välillä oleva polymeerikalvo 2, joka absorboi vettä ympäristön vesiaktiviteetin funktiona. Tällaisia antureita ovat esim. suhteellisen kosteuden anturit. Tyypillistä tällaiselle mittausmenetelmälle on että mittauksen tuloksena saadaan veden aktiviteetti ts:

$$a_w = F(\text{ppm}/\text{ppm}_s(T)), \text{ missä } \quad (1)$$

15

$$\text{ppm} = \text{veden tilavuusosuus liuoksessa} \cdot 10^6$$

$$\text{ppm}_s = \text{veden tilavuusosuus kylläisessä liuoksessa} \cdot 10^6$$

- 20 Funktio F voidaan esim. olettaa lineaariseksi jolloin:

$$a_w = \text{ppm}/\text{ppm}_s(T) \quad (2)$$

a_w vaihtelee välillä 0 (täysin kuiva neste) ... 1 (kylläinen vesiliuos).

25

- Pelkällä vedenaktiviteettimittauksella saadaan tieto siitä kuinka lähellä ollaan emulsio- tai vapaan veden tilaa. Kun emulsio- tai vapaan veden tila on saavutettu, vedenaktiviteetti on kuitenkin hyvin lähellä arvoa 1 jolloin nesteen tilasta ei saada informaatiota. Mittausperiaatteella saadaan kuitenkin pitoisuuksissa $a_w < 0,9$ hyvin herkkä
30 öljy/nestetyypistä riippumaton tieto esim. sen voiteluominaisuuksista.

Huonelämpötilassa ppm_s voi vaihdella välillä 20 ppm lisäaineistamattomalle perusöljylle aina yli 10000 ppm:n asti runsaasti lisäaineistetulle voiteluöljylle.

Dielektrisyysvakiomittausta kuvataan seuraavassa tarkemmin. Dielektrisyysvakiomittaus on vain yksi esimerkki keksinnön piiriin kuuluvista absoluuttipitoisuusmittauksista.

Nesteen dielektrisyysvakiomittauksessa voi anturi olla keksinnön mukaisesti interdigitoitu elektrodi (sormielektrodi) kuvioiden 1 ja 2 mukaisesti tai koaksiaalinen elektrodipari, joka on kosketuksissa mitattavan nesteen kanssa. Anturista saatava signaali on riippuvainen sekä mitattavan nesteen dielektrisyysvakiosta että sen vesipitoisuudesta:

$$\epsilon_r = \epsilon_0 + F(\text{ppm}), \text{ missä } \quad (3)$$

ϵ_0 = Täysin kuivan nesteen dielektrisyysvakio

$F(\text{ppm})$ = veden määrästä riippuva funktio. Voidaan rajoitetulla pitoisuusalueella olettaa lineaariseksi eli:

$$\epsilon_r = \epsilon_0 + a * \text{ppm}, \text{ missä } \quad (4)$$

a = nestetyypistä riippumaton vakio

Dielektrisyysmittauksen hyvä puoli on se, että se kattaa koko mahdollisen mittausalueen 0-100 tilavuus % vettä. Haittapuolena mittausmenetelmässä on se, että herkkyys kuivassa päässä (joka yleensä on kiinnostavin) on pieni ja että ϵ_0 on tunnettava. Tyypillisesti mittaus kalibroidaan käyttämällä kuivattua öljyä.

Jos molempia mittausmenetelmiä käytetään samanaikaisesti voidaan toimia useammalla tavalla nesteen kalibroimiseksi:

Mikäli nesteen ppm_s(T) tunnetaan, toimitaan seuraavasti:

Mitataan samanaikaisesti aw ja ϵ_r . Jos aw on alle 1 voidaan olettaa yhtälöiden 2 ja 4 pätevän.

Yhdistämällä yhtälöt 2 ja 4 saadaan ratkaistua ϵ_0 ja ppm. ppm_s(T) voidaan myös arvioida,
5 jos nestetyyppi on tunnettu, jolloin saadaan jonkun verran epätarkempi tulos.

Mikäli nesteen ppm_s(T) on tuntematon, toimitaan seuraavasti:

Mitataan vasteet kahdella eri (tuntemattomalla) vesipitoisuudella. Jos molemmissa
10 tapauksissa aw on alle 1 saadaan yhtälöryhmä, jossa on neljä yhtälöä ja neljä tuntematonta eli ratkaisu on yksikäsitteinen. Jos merkitään mittaustuloksia mittauserroilla 1 ja 2 vastaavilla alaindekseillä saadaan:

$$\epsilon_0 = (aw_2 * \epsilon_{r1} - aw_1 * \epsilon_{r2}) / (aw_2 - aw_1) \quad (5)$$

15

Tämä toimenpide voi tapahtua myös automaattisesti mittalaitteen toimiessa jos mitattavan nesteen kosteuspitoisuus vaihtelee.

Jos dataa kerätään enemmän kuin kaksi mittauserroa, voidaan tuntemattomat termit
20 sovittaa dataan esim. pienimmän neliösumman menetelmää käyttäen.

Jälkimmäisen menetelmän vahvuutena on, että lisäksi että mahdolliset muutokset ϵ_0 :ssa tai ppm_s(T):ssa lämpötilamuutosten tai nesteen vanhenemisen tai likaantumisen vuoksi voidaan kompensoida. Öljyn ikääntymistä voidaan indikoida ϵ_0 :n muutoksesta.

25

Jos öljynäytteen lämpötilaa muutetaan tai näytevirtauksen lämpötilaa muutetaan niin nopeasti, että voidaan olettaa vesipitoisuuden pysyvän likimain vakiona voidaan määrittää täysin kuivan nesteen dielektrisyysvakion lämpötilariippuvuus mittaamalla lähes samanaikaisesti ϵ_r ja nesteen lämpötila ainakin kahdessa lämpötilassa.

30

Esimerkiksi voimme olettaa ϵ_0 olevan lineaarinen lämpötilan funktio:

$$\epsilon_r = b_0 + b_1 \cdot T + a \cdot \text{ppm} \quad (6)$$

tällöin voimme muodostaa

$$\epsilon_r(T_2) - \epsilon_r(T_1) = b_1 \cdot (T_2 - T_1) \quad (7)$$

josta on b_1 -kerroin ratkaistavissa. Tässäkin tapauksessa voi käyttää useampaa lämpötilapistettä ja pienimmän neliösumman menetelmää. Tällä tavalla saadaan jatkuvasti luotettava arvio ϵ_0 -parametrille lämpötilan muuttuessa.

10

Samanaikaisesti voidaan määrittää myös $\text{ppm}_s(T)$:n lämpötilariippuvuus. Yleisesti voidaan olettaa rajatulla lämpötila-alueella:

$$\text{ppm}_s(T) = c_0 \cdot e^{(c_1 \cdot T)} \quad (8)$$

15

Jossa

$c_0 = \text{ppm}_s$:n arvo kun $T = 0^\circ\text{C}$

$c_1 = \text{lämpötilariippuvuuskerroin}$

20

Tällöin voidaan mittaamalla a_w ainakin kahdessa lämpötilassa ratkaista c_1 oletuksella ettei nesteen vesipitoisuus muutu:

$$c_1 = \ln(a_{w1}/a_{w2}) / (T_2 - T_1) \quad (9)$$

25

Edullisesti nämä kaksi määrittystä voidaan suorittaa samanaikaisesti.

Keksinnön yhden edullisen suoritusmuodon mukaisesti suoritetaan nollaus automaattisesti aina kun a_w -mittaus antaa riittävän pienen arvon. Mitä pienempi a_w -arvo on sitä tarkempi nollaus saadaan. Epävarmuus menetelmässä liittyy $\text{ppm}_s(T)$:n arvoon joka on nestetyypistä riippuva ja "arvattava".

30

- Keksinnön toisen edullisen sovellusmuodon mukaisesti on käytettävissä kaksi näytettä nesteestä/öljystä eri vesipitoisuuksilla. Joko näytetään laitteelle tietoisesti kaksi eri vesipitoisuudella olevaa näytettä tai kerätään prosessista vähitellen dataa ja käytetään prosessissa tapahtuvaa luonnollista vesipitoisuuden vaihtelua. Saamme arvon myös
- 5 $\text{ppm}_s(T)$:lle jolloin voimme laskea keksinnön mukaisesti a_w -arvosta myös ppm vesipitoisuuden, joka ei perustu ”arvaukseen”.

- Jos kerätään dataa jatkuvasti prosessista ja samalla ”unohdetaan” dataa vanhemmasta päästä, voidaan kompensoida myös nesteen/öljyn vanhenemisesta johtuvia muutoksia sekä
- 10 ppm_s :ssä että ϵ_0 :ssa.

Jos prosessissa lisäksi tapahtuu lämpötilamuutoksia voimme myös saada arvot ppm_s :ssä että ϵ_0 :n lämpötilariippuvuudesta.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä nesteen vesipitoisuuden mittausta varten, jossa menetelmässä mitataan nesteen ominaisuutta sähköisesti yhdellä parametrilla,
5
tunnnettu siitä, että
 - nesteen ominaisuuksia mitataan ainakin likimain samanaikaisesti myös toisella sähköisellä menetelmällä.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että nesteen ominaisuuksia mitataan ja suhteellisella ja absoluuttimenetelmällä
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että nesteestä, esimerkiksi öljystä mitataan dielektrisyysvakio sekä veden suhteellinen pitoisuus.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mittaus toteutetaan kapasitiivisella anturilla.
- 20 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mittaus toistetaan kahdessa eri lämpötilassa niin nopeasti, että vesipitoisuuden voidaan olettaa pysyvän ainakin olennaisesti vakiosuuruisena.
- 25 6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että nesteen vanhenemisesta aiheutuvia muutoksia vesipitoisuuden mittaukseen kompensoidaan käyttämällä vain tuoreinta-mittaushistoriatietoa mittarin mittausarvon kompensointiin.
- 30 7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että nesteen, edullisesti öljyn ikääntymistä indikoidaan ϵ_0 :n muutoksista.
8. Laitteisto nesteen vesipitoisuuden mittaamiseksi, joka laitteisto käsittää yhden

sähköisen mittauselimen (5, 6 tai 1, 6) nesteen vesipitoisuuden mittaamiseksi,

t u n n e t t u siitä, että

- 5 - laitteistossa on myös toinen sähköinen mittauselin (1, 6 tai 5, 6) nesteen vesipitoisuuden mittaamiseksi, joka toinen mittauselin (1, 6 tai 5, 6) mittaa eri parametria kuin ensimmäinen sähköinen mittauselin (5, 6 tai 1, 6).

- 10 9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen laitteisto t u n n e t t u siitä, että toinen mittauselimistä (5, 6) on herkkä dielektrisyysvakion muutoksille ja toinen mittauselin on herkkä veden suhteelliselle pitoisuudelle.

- 15 10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen laitteisto t u n n e t t u siitä, että dielektrisyysvakion muutoksille herkkä mittauselin (5, 6) on muodostettu kahdesta toistensa lomiin sijoitetusta sormielektrodista (5, 6).

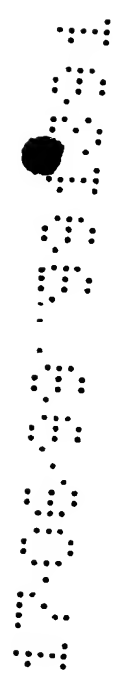
11. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että toinen dielektrisyysvakion mittaukseen osallistuvista elektrodeista (6) muodostaa osan suhteellisen pitoisuuden mittaelektrodiparista (1, 6).

- 20 12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että dielektrisyysvakion muutoksille herkkä mittauselin on muodostettu koaksiaalisesta rakenteesta, jossa toinen elektrodi muodostuu keskitapistasta ja vaippa on verkkomainen ja nestettä läpäisevä.

(57) Tiivistelmä:

Keksintö koskee menetelmää ja laitteistoa nesteen vesipitoisuuden mittausta varten. Menetelmän mitataan nesteen ominaisuutta sähköisesti yhdellä parametrilla. Keksinnön mukaan nesteen ominaisuuksia mitataan ainakin likimain samanaikaisesti myös toisella sähköisellä menetelmällä.

(Kuvio 1)



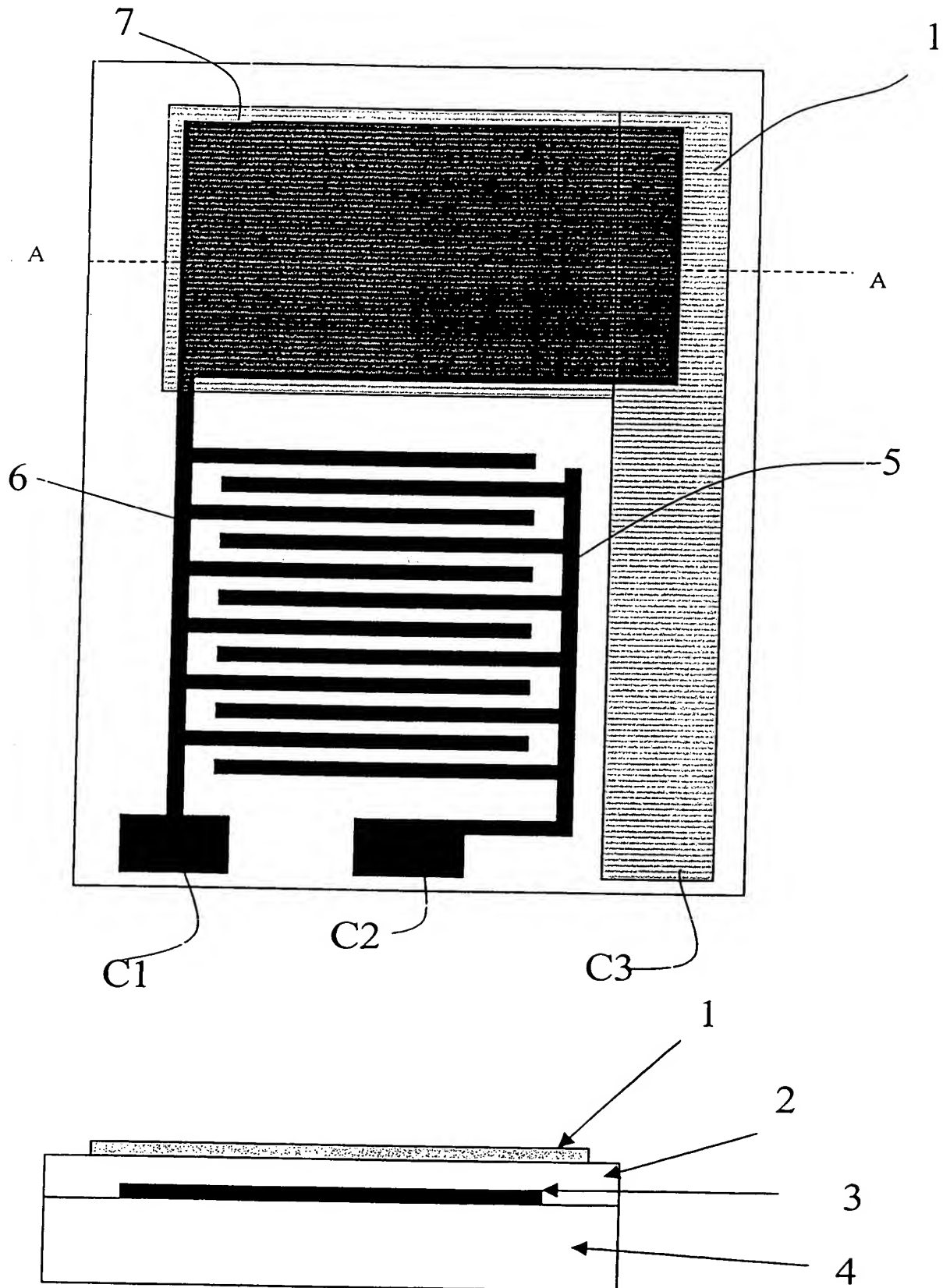


Fig. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)